

⑬ BUNDESREPUB  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 44 02 943 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 02 943.8  
㉑ Anmeldetag: 1. 2. 94  
㉒ Offenlegungstag: 3. 8. 95

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 L 23/10

C 08 L 23/26  
C 08 J 3/20  
C 08 F 255/02  
B 29 B 7/48  
F 16 J 15/52  
// (C 08 L 23/10, 23:12,  
23:14, 53:00) (C 08 L  
23/26, 23:06) C 08 J  
3/24, C 08 K 5/54, C 08 L  
51:06 (C 08 F 255/02,  
230:08) B 29 D 23:22

DE 44 02 943 A 1

㉔ Anmelder:  
Bernhard Rustige GmbH & Co KG, 28195 Bremen, DE

㉕ Vertreter:  
Grießbach, D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Haecker, W.,  
Dipl.-Phys.; Böhme, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Beck,  
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Wößner, G., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 70182 Stuttgart

㉖ Erfinder:  
Fritz, Hans-Gerhard, Prof. Dr.-Ing., 73066 Uchingen,  
DE; Anderlik, Rainer, 69121 Heidelberg, DE; Thumm,  
Christiane, 79639 Grenzach-Wyhlen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Polymerwerkstoff

㉘ Es wird bei einem Polymerwerkstoff mit einer über Silangruppen vernetzten Polyethylenkomponente zur Sicherstellung einer kostengünstigen Herstellung des Werkstoffes in einer hochflexiblen, thermoplastisch verarbeitbaren Form vorgeschlagen, daß der Polymerwerkstoff ein thermoplastischer, zweiphasiger Polymerwerkstoff mit einer kontinuierlichen, fließfähigen Polypropylenmatrixkomponente (A) ist, in welcher die vernetzte Polyethylenkomponente (B) mikrodispers verteilt ist, daß die Polyethylenkomponente (B) ein VLDPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  im Bereich von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> und/oder ein ULDPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> umfaßt, und daß der Anteil der Polypropylenmatrixkomponente (A) weniger als 65 Gew.-% und der Anteil der Polyethylenkomponente (B) mindestens 20 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf den Gesamtpolymergehalt des zweiphasigen Polymerwerkstoffes.

DE 44 02 943 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 031/283

13/33

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft einen Polymerwerkstoff mit einer über Silangruppen vernetzten Polyethylenkomponente.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymerwerkstoffe.

Flexible zweiphasige thermoplastische Polymerwerkstoffe werden heute in einer Vielzahl von technischen Anwendungen eingesetzt, in denen typische Gummiwerkstoffe aus Gründen der eingeschränkten Wiederverwertbarkeit oder aufgrund der aufwendigeren Produktionstechnik vom Rohstoff zum Fertigteil verdrängt werden. Beispielhafte Formteile sind Faltenbälge, Dicht- oder andere Funktionsprofile, oder Manschetten aus solchen thermoplastischen Elastomeren.

Für viele Massenartikel von flexiblen Schläuchen über Kabelisolierungen bis hin zu Konsumgütern, in denen eine hohe Flexibilität von Polymermaterialien gefordert wird, kommen heute überwiegend Weich-PVC-Materialien zum Einsatz. Ein wesentlicher Nachteil dieser Materialien liegt darin begründet, daß zur Erlangung der Flexibilität mitunter erhebliche Mengen an Weichmachern zu dem Polyvinylchlorid-Basispolymer zugesetzt werden müssen. Die Diffusion der Weichmacheranteile aus dem Weich-PVC kann zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen oder beim Einsatz im Automobil zu dem sogenannten Fogging, also dem Beschlagen der Scheiben, durch austretende Weichmacher führen. Darüber hinaus erfüllt Weich-PVC in Kabelanwendungen aufgrund des niedrigen Erweichungstemperaturbereichs bestimmte Prüfkriterien nicht (z. B. Hot-Set-Test).

Andererseits sind als Kabelwerkstoffe die eingangs erwähnten silanvernetzten Polyethylene bekannt, welche auch noch bei erhöhten Temperaturen die Spezifikationen für diesen Anwendungsfall (wie etwa den Hot-Set-Test) erfüllen und außerdem keine Weichmacher enthalten (vgl. hierzu beispielsweise die DE-OSen 23 50 876, 22 55 116 und 24 06 844). Die Werkstoffklasse der silanvernetzten Polyethylene weist bei einem guten Eigenschaftsprofil allerdings den Nachteil auf, daß durch die Silanvernetzung eine dreidimensionale makromolekulare Raumnetzstruktur im Fertigteil entsteht, welche den Werkstoff nicht mehr aufschmelzbar macht. Dieser ist damit als Werkstoff nicht mehr wiederverwendbar bzw. recycelbar.

Darüber hinaus erweist sich die Herstellung dieses Werkstoffs, bei der auf die reaktive Extrusion zurückgegriffen wird, sowie seine Formgebung als sehr personal- und kostenintensiv.

Daneben existieren als Alternativen zu dem Weich-PVC eine Reihe weiterer flexibler und thermoplastisch verarbeitbarer Polymerwerkstoffe, welche unter dem Begriff "thermoplastische Elastomere" (TPE) zusammengefaßt sind. Nachteilig bei diesen Werkstoffen ist deren relativ hoher Preis und die mitunter ungenügende Beständigkeit gegen Chemikalien und Mineralöle.

Weitere TPE-Werkstoffe sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 325 573 A bekannt, wobei in Mischung neben einem Polyolefinharz eine synthetische Kautschukkomponente verwendet wird.

Nachteilig bei diesen Werkstoffen ist insbesondere deren hoher Preis.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen kostengünstiger herstellbaren, hochflexiblen, thermoplastisch verarbeitbaren Werkstoff zu schaffen, der die vorgenannten Nachteile der bekannten Formmassen vermeidet.

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs genannten Polymerwerkstoff erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Polymerwerkstoff ein thermoplastischer, zweiphasiger Polymerwerkstoff mit einer kontinuierlichen, fließfähigen Polypropylenmatrixkomponente (A) ist, in welcher die Polyethylenkomponente (B) mikrodispers verteilt ist, daß die Polyethylenkomponente (B) ein VLDPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  im Bereich von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> und/oder ein ULDPPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> umfaßt, und daß der Anteil der Polypropylenmatrixkomponente (A) weniger als 65 Gew.-% und der Anteil der Polyethylenkomponente (B) mindestens 20 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf den Gesamtpolymergehalt des zweiphasigen Polymerwerkstoffs. Die Kürzel VLDPE und ULDPPE stehen hier und im folgenden für Very Low Density Polyethylen und Ultra Low Density Polyethylen.

Die erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffe werden mittels einer dynamischen Silanvernetzung der Polyethylenkomponente (B) im Zuge des Mischungsvorgangs der Komponenten (A) und (B) hergestellt, wobei während des Mischungs- und Vernetzungsprozesses auf die Polymere hohe Spannungen (Schub- und Normalspannungen) und Deformationsgeschwindigkeiten über eine definierte Prozeßzeit einwirken, was zu der gewünschten Dispergierung und mikrodispersen Verteilung der vernetzenden Polyethylenkomponente (B) führt (→ dynamische Silanvernetzung).

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen, elastischen Polymerwerkstoffe, die der Familie der thermoplastischen Elastomere zuzuordnen sind, weisen sehr gute Festigkeits- und Elastizitätswerte auf. Besonders wichtig ist, daß sich der erfindungsgemäße elastische Polymerwerkstoff zu Strängen glatter Oberfläche verarbeiten läßt. Darüber hinaus ist die verschwindend geringe Strangaufweitung, die dieses Material im Extrusionsprozeß zeigt, von großem Vorteil. Diese besondere Eigenschaft erlaubt nämlich die detailgetreue Herstellung von Profilen und anderen Extrudaten, welche eine komplexe Geometrie aufweisen. Von großem praktischen Nutzen, insbesondere bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffes auf dem Gebiet der Kabelummantelung, ist dessen herausragende Wärmeformbeständigkeit. Durch die Vernetzung der Polyethylenphase wird ein ungehemmtes Quellen des erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffes unter Einwirkung von Ölen und Chemikalien vermieden. Insgesamt zeigt der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit. Ferner ist sein Preis aufgrund der kostengünstigen Ausgangskomponenten deutlich niedriger als bei markt gängigen TPE-Polymeren.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften weist der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff auf, wenn die Polyethylenkomponente (B) eine Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise um 2,0 aufweist.

Bevorzugt wird ferner für optimale Eigenschaften des fertigen Werkstoffes ein Gelgehalt der Polyethylenkomponente (B) von 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 90 Gew.-%.

Im fertigen Werkstoff ist die Polyethylenkomponente (B) bevorzugt mit einer mittleren Partikelgröße von 0,2 bis 2 µm vorliegen.

Die bevorzugten Mischungen der Komponenten (A) und (B) weisen einen Anteil der Polypropylen-Matrixkomponente (A) von 65 bis 20 Gew.-% und für die Polyolefinkomponente (B) einen Anteil von 35 bis 80% Gew., vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-%, auf. Die Gewichtsprozentangaben sind jeweils auf das Gesamtgewicht des Polymeranteils des fertigen Polymerwerkstoffs bezogen.

Die Matrixkomponente (A) wird vorzugsweise ausgewählt aus Polypropylen-Homopolymerisat, Polypropylen-Blockcopolymerisat oder Polypropylen-Randomcopolymerisat.

Der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff kann neben den Komponenten (A) und (B) auch weitere Polymeranteile zur Verbesserung spezieller Eigenschaften enthalten. Der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff kann weitere Additive, insbesondere Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe, Metallionendesaktivatoren, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls Weichmacher enthalten. An dieser Stelle sei jedoch betont, daß in einer Vielzahl von Anwendungsfällen die Weichmacherkomponente entfallen kann, ohne daß dadurch unzureichende elastische Eigenschaften des erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffes resultieren.

Die Additive werden ansonsten je nach Einsatzzweck des erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffes zugesetzt.

Die Polyethylenkomponente (B) wird durch die Zugabe von Radikalspendern, insbesondere organischen Peroxiden, und durch Zugabe von Organosilanen, insbesondere Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan, silangepfropft. Die Silanpfropfung kann vor der Zusammenführung der Polyethylenkomponente mit der Polypropylenkomponente geschehen, jedoch auch, wie weiter unten gezeigt wird, in Gegenwart des Polypropylens, ohne daß dabei Kettenspaltungsreaktionen des Polypropylens in nennenswertem Umfang zu beobachten sind.

Bevorzugt wird der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff dadurch erhalten, daß die silangepfropfte Polyethylen-schmelze (Komponente (B)) im Zuge des Mischprozesses mit der Polypropylen-schmelze (Matrixkomponente (A)) in einem geeigneten Mischaggregat durch Zugabe eines speziell formulierten Agens dynamisch, d. h. unter Einwirkung hoher Spannungen und Deformationsgeschwindigkeiten, vernetzt wird. Das einzusetzende Mischaggregat muß in der Lage sein, die vernetzende Polyethylenphase in eine mikrodisperse Partikelstruktur zu zerlegen und sie homogen in der Polypropylenmatrix zu verteilen.

Bei der Auswahl des Agens zur Vernetzung der silangepfropften Polyethylen-Moleküle kann auf eine Vielzahl von Vernetzungsagenzien zurückgegriffen werden, jedoch wird bevorzugt eine Mischung von für die Hydrolyse-reaktion der Methoxy- oder Ethoxygruppen notwendigem Wasser, gegebenenfalls Additive in Form höher-siedender Alkohole, insbesondere Glycerin, Ethandiol und dergleichen, sowie gegebenenfalls für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion geeignete Katalysatoren, insbesondere Organozinnverbindungen, DBTL oder Säuren und Basen, sowie gegebenenfalls Tenside als Emulgierhilfsmittel verwendet.

Bei einem besonders kostengünstigen Herstellungsverfahren kann zunächst die Polyethylenkomponente mit dem Organosilan und dem Peroxid vermischt und dann mit dem Polypropylenpulver (Matrixkomponente A) zusammengeführt werden. Diese Mischung läßt sich dann in einem Einstufenverfahren zunächst unter Mischen auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Polypropylenkomponente erwärmen, wodurch die Organosilan-Pfropfungsreaktion in Gang gesetzt wird, ohne daß hierbei unerwünschte Kettenspaltungsreaktionen beim Polypropylen auftreten. Dieses Verfahrenskonzept erfordert den Einsatz solcher organischer Peroxide, die bereits bei Temperaturen unterhalb des Kristallitschmelzpunktes der Polypropylenkomponente (A) in Peroxidradikale zerfallen und die Polyethylen-Kettenaktivierung initiieren, welche schließlich die VTMO- oder VTEOS-Pfropfung ermöglicht. Unter Fortführung des Mischvorganges wird die Massetemperatur auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Polypropylens angehoben, das Agens zur Vernetzung der Silangruppen zugegeben und die Polyethylenkomponente (B) dynamisch vernetzt. Vor dem Austritt der Masse aus dem Mischaggregat wird die Mischung entgast, um flüchtige Reaktions-(spalt-)produkte aus dem erfindungsgemäßen Polymerwerkstoff zu extrahieren und um damit zu verhindern, daß am Extruderaustritt ein Aufschäumen des Polymerwerkstoffes erfolgt.

Dies bedeutet, daß mit verhältnismäßig einfachen Aufbereitungs- und Mischaggregaten, wie z. B. gleichsinnig drehenden Zweiwelchenknetern, der erfindungsgemäße Polymerwerkstoff in einem Einschnitt- bzw. Einstufenverfahren hergestellt werden kann. Kostspielige Kaskadensysteme sind nicht erforderlich.

Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung noch näher erläutert. Es zeigen im einzelnen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines einstufigen Herstellungsverfahrens für den erfindungsgemäßen flexiblen Polymerwerkstoff;

Fig. 2 einen alternativen erfindungsgemäßen Verfahrensablauf zur Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen, elastischen zweiphasigen Polymerwerkstoffes.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden 65 bis 20 Gew.-% eines Polypropylens, vorzugsweise eines Propylentyps mit niedriger Kristallinität, wie z. B. statistische Copolymere, eingesetzt. Dieses Polypropylen bildet die Matrixkomponente (A). Als weitere Komponente werden 35 bis 80 Gew.-% eines silangepfropften Polyethylens vom VLDPE- und/oder vom ULDPE-Typ verwendet oder aber entsprechende Polyethylene, in denen Organosilane mitelpolymerisiert sind. Entscheidend ist lediglich der Einsatz von Polyethylenmaterialien, welche in einem vorgegebenen Umfang vernetzbare funktionelle Organosilangruppen enthalten.

Der Organosilananteil, bezogen auf das Polyethylen, beträgt bevorzugt 0,4 bis 4 Gew.-%. Unterhalb des Anteils von 0,4 Gew.-% weisen die Polymerwerkstoffe eine ungenügende Temperaturformbeständigkeit auf. Höhere Anteile als 4 Gew.-% des Organosilananteils sind möglich, bringen allerdings kaum eine weitere Verbesserung.

Gegebenenfalls können weitere Additive wie Flammenschutzmittel, Pigmente, Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren, Metallionendesaktivatoren oder Füllstoffe zugemischt werden, je nachdem, welche zusätzlichen Eigenschaften von dem Polymerwerkstoff für einen bestimmten Anwendungszweck verlangt werden.

Die obengenannten Komponenten für den Polyethylenanteil und den Polypropylenanteil beziehen sich jeweils auf die Gesamtmasse des Polymerwerkstoffes. Bei der Herstellung wird ein Schmelzegemisch aus den vorgenannten Komponenten in einem geeigneten Mischaggregat erzeugt. Durch die Zugabe von Wasser, wasserabspaltenden Chemikalien, Mineralien mit Hydratwasser, wassergefüllte Zeolithe, usw. wird die Polyethylenkomponente (B) dynamisch vernetzt, so daß eine morphologische Struktur entsteht, in der die silanvernetzte Polyethylenphase feindispers im weiterhin fließfähigen, thermoplastischen Polypropylenmaterial vorliegt. Das Polypropylenmaterial bildet hierbei die Matrix bzw. die kontinuierliche Phase, in die die silanvernetzte, feindispers bzw. mikrodispers vorliegende Polyethylenphase eingebettet ist.

Wesentlich bei der Herstellung ist, daß die Vernetzungsreaktion dynamisch, d. h. während des Mischprozesses und unter Einwirkung hoher Spannungen und Deformationsgeschwindigkeiten auf das Schmelzegemisch, stattfindet. Nur so läßt sich eine homogene Verteilung der Polyethylenphase in der Polypropylenmatrix sicherstellen. Durch die Vernetzung der feindispersen Polyethylenphase wird diese in der Polypropylen-Matrix in der feindispersen Verteilung stabilisiert. Hierdurch läßt sich eine stabile, homogene Mischung der beiden Polyethylen- und Polypropylenphasen erzielen.

Durch die Wirkung des Wassers findet, unterstützt durch ein Katalysatorsystem, wie z. B. Dibutylzinndilaurat (DBTL), eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion an den auf das Polyethylen aufgepfropften oder in das Polyethylen einpolymerisierten Organosilanmolekülen statt, was zu einer Vernetzung der Polyethylenmoleküle und damit zu einem Viskositätsanstieg der Polyethylenschmelze führt. Insbesondere bei hohen Polyethylenanteilen kann nur durch die anspringende Vernetzung während des Mischvorganges eine stabile Phasenmorphologie von feindispersen Polyethylen-Partikeln in der kontinuierlichen Polypropylen-Matrix erreicht werden. Durch die Vernetzungsreaktion wird die Partikelstruktur des Polyethylens fixiert und die Morphologie des an sich thermodynamisch inkompatiblen Polyethylen/Polypropylenmischs stabilisiert. Eine Teilchenvergrößerung durch Koagulation in anschließenden Verarbeitungsprozessen wird ebenfalls vermieden.

Hierin liegt einer der ganz wesentlichen Vorteile des erfindungsgemäßen thermoplastischen, elastischen Polymerwerkstoffes: der Werkstoff kann wiederholt verarbeitet werden, ohne daß seine vorteilhaften thermoplastischen und elastischen Eigenschaften hierunter leiden. Damit ergibt sich insbesondere der Vorteil der Recyclbarkeit dieses Werkstoffes.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyethylene vom VLDPE- und/oder ULDPE-Typ sollen bevorzugt eine sehr enge Molmassenverteilung aufweisen und damit nur sehr kleine Anteile an niedermolekularen Polymerketten enthalten. Die silangefropften Polyethylene können durch reaktive Extrusion des Polyethylenrohmaterials mit Organosilanen und Radikalspendern im geeigneten Extrudersystem erzeugt werden.

Besonders geeignete Organosilantypen sind Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan. Daneben sind selbstverständlich auch andere Organosilane geeignet.

Als Radikalspender, die die Polyethylen-Kettenaktivierung und die Silanpfropfungsreaktion initiieren, sind eine Vielzahl organischer Peroxide geeignet, bei denen der Peroxidzerfall oberhalb der Erweichungstemperatur des verwendeten Polyethylens einsetzt.

Besonders bevorzugt sind in einem Verfahren gemäß Fig. 2 Peroxide, die frühstartend sind und insbesondere im Temperaturbereich von 100 bis 140° C einen zufriedenstellenden Reaktionsumsatz der Pfropfreaktion garantieren. Die Wahl des Temperaturbereichs von ca. 100 bis 140° C für die Pfropfreaktion stellt sicher, daß Nebenreaktionen der als Feststoffpartikeln vorliegenden Polypropylenanteile weitgehend ausgeschlossen bleiben.

Als weitere geeignete Radikalspender haben sich die Peroxide Dicumylperoxid (DCUP) und Dimethylhexant-butylperoxid (DHBP) für Verfahren gemäß Fig. 1 erwiesen.

Die Silanpfropfung des ULDPE- oder VLDPE-Rohmaterials kann außer in gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweischnellenextrudern auch in weiteren geeigneten Mischaggregaten erfolgen, die eine ausreichende Mischgüte zwischen Reaktionschemikalien und Polymerschmelze gewährleisten, wie etwa beheizbare Innenmischer.

Die Polyethylenkomponente (B) kann nach der erfolgten Silanpfropfung zusammen mit der Polypropylenkomponente (A) einem geeigneten Reaktionsextruder zudosiert werden. Vorzugsweise wird ein gleichsinnig drehender, dichtkämmernder Zweischnellenextruder eingesetzt. Weitere geeignete Extrudersysteme stellen das unter dem Namen Buss-Ko-Kneter vertriebene Mischgerät oder Schneckenmaschinen mit ausreichend hoher Misch- und Homogenisierungsgüte dar.

Die beiden Komponenten (A) und (B) werden zusammen aufgeschmolzen, bevor über eine Öffnung im Extrudersystem die zur Vernetzung des silangefropften Polyethylenmaterials benötigte Wassermenge in den Reaktionsapparat eingespritzt wird. Die Vernetzung des silangefropften Polyethylenmaterials erfolgt über eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion. Zur Verkürzung der Reaktionszeit empfiehlt sich die Zugabe eines Vernetzungskatalysators, wie etwa Dibutylzinndilaurat (DBTL) oder Zinnoktoat. Dieser Vernetzungskatalysator kann in der zudosierten Flüssigkeit emulgiert sein. Weiterhin kann die im Mischaggregat stattfindende Vernetzungsreaktion durch die Zugabe von weiteren Agenzien katalysiert werden, die den pH-Wert der Vernetzerlösung in den sauren oder alkalischen Bereich verschieben. Solche geeigneten Stoffe können organische Säuren oder Amine darstellen.

Ebenso kann das Vernetzungsergebnis durch die Zugabe höhersiedender Alkohole verbessert werden, wie z. B. Glycerin oder Ethandiol oder dergleichen, welche die Verträglichkeit der polaren wasserhaltigen Vernetzeremulsion mit der unpolaren Polymerschmelze erhöhen und gegebenenfalls den Dampfdruck im Mischaggregat reduzieren.

Die selektive Vernetzungsreaktion des silangefropften ULDPE- und/oder VLDPE-Materials findet während des Misch- und Dispergierprozesses im Reaktionsaggregat statt. Die Vernetzungsreaktion wird mindestens so lange weitergeführt, bis durch die Vernetzung der Polyethylenphase eine Fixierung der Partikelmorphologie erfolgt ist, so daß eine Koagulation diskreter Partikeln ausgeschlossen werden kann. Angestrebt werden für die

jeweiligen Polyethylenkomponenten in den meisten Fällen jedoch möglichst hohe Gelgehalte. Die erzielbaren Höchstwerte hängen allerdings noch von den Strukturparametern der ausgewählten Polyethylentypen ab. Je nach Polyethylenstruktur lassen sich Gelgehalte zwischen 60% und 95% realisieren. Hohe Gelgehalte und Vernetzungsgrade steigern in vorteilhafter Weise die Elastizität und das Rückstellvermögen der erfindungsgemäßen Polymerwerkstoffe.

Bei der Durchführung der Vernetzungsreaktion im bevorzugten Mischaggregat in Form eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweischnellenextruders werden flüchtige Bestandteile über eine Vakuumentgasung der Polymerschmelze entzogen. Danach kann die Polymerschmelze abgekühlt und granuliert werden und steht für weitere Verarbeitungsprozesse zu Halbzeugen und Formteilen zur Verfügung.

Abb. 1 zeigt ein besonders günstiges, weil einstufiges Herstellungsverfahren für einen flexiblen Polymerwerkstoff der erfindungsgemäßen Art anhand eines Extruderblockschemas. Dem hier verwendeten gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweischnellenextruder wird über einen Trichter das Polyethylen-Rohmaterial, beispielsweise in Granulatform, zugeführt. Dem Reaktionsextruder wird stromabwärts das Pfpfropolymerisationsgemisch zugeführt, welches aus Organosilan und Peroxid besteht.

Die jeweiligen Produkte können der vorstehend aufgeführten Typenzusammenstellung entnommen werden. Der sich an diese Zudosierstelle anschließende Extruderabschnitt dient als Reaktionsstrecke für die Silanpfropfungsreaktion, nach deren Abschluß das Polypropylenmaterial zusammen mit einem Thermostabilisator mittels eines Seitenstromdosierers zudosiert wird. Nach einer Mischstrecke, in der eine mischtechnische Homogenisierung der beiden Polymerschmelzen erfolgt, wird die Vernetzung der Polyethylenmoleküle über kovalente Si-O-Si-Bindungen durch die Zugabe der wasserhaltigen Vernetzlerlösung initiiert. Unmittelbar vor und während der Vernetzungsreaktion wird die silangefropfte Polyethylenkomponente unter den über ein definiertes Zeitintervall einwirkenden, hohen Spannungen und Deformationsgeschwindigkeiten in eine mikrodisperse Phasenstruktur überführt, d. h. die Komponente (B) liegt in dem erfindungsgemäßen Polymerwerkstoff in Form kleinster diskreter Partikeln in der kontinuierlichen Polypropylenmatrix vor. Nach Abschluß der Vernetzungsreaktion werden entstandene flüchtige Bestandteile der Schmelze über eine Vakuumentgasung entzogen. Der austretende flexible schmelzflüssige Polymerwerkstoff wird granuliert und steht dann für die weitere Verarbeitung zur Verfügung.

Abb. 2 zeigt eine weitere vorteilhafte Verfahrensvariante, bei der das Polyethylenmaterial mit der Pfpfropfungsreaktion, bestehend aus Peroxid und Organosilan, gesondert vermischt wird (Parameternisch- bzw. Eindiffusionszeit) und dann zusammen mit einem Polypropylenpulver in einen Zweischnellenextruder der vorstehend beschriebenen Art gravimetrisch eindosiert wird.

Hervorzuheben ist, daß das ULDPE- und/oder VLDPE-Granulat in einem dicht verschlossenen Mischer mit den Reaktionschemikalien für die Silanpfropfungsreaktion etwa 10 bis 60 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, so lange bei Raumtemperatur gemischt wird, bis die flüssigen Reaktionschemikalien vollständig in die Polyethylengranulatkörner eindiffundiert sind. Die so gequollenen Polyethylengranulatkörner werden zusammen mit Polypropylenpulver bzw. Polypropylengries in den Trichter eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweischnellenextruders eingegeben (vgl. Fig. 2). In der Zone A erfolgt die Aufschmelzung der Polyethylenkomponente, deren Schmelzpunkt typabhängig zwischen 60° und 100° C liegt. Die Polypropylenkomponente wird bei der in dieser Zone herrschenden Temperatur nicht aufgeschmolzen, sondern lediglich wie ein Füllstoff in der Polyethylenschmelze verteilt. In der nachfolgenden Zone B können gegebenenfalls Füllstoffe und Verdünnungsmittel zugegeben werden. Durch eine daran anschließende Temperaturerhöhung der Polyethylenschmelze kann nun die Silanpfropfungsreaktion durch den beginnenden Zerfall organischer Peroxide in Zone C eingeleitet werden. Wesentlich für den Erfolg dieses Verfahrensschrittes ist die Verwendung eines organischen Peroxides, dessen Zerfall in Radikale deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Polypropylen eintritt. Durch die Verwendung eines frühstartenden Peroxids wird gewährleistet, daß die Silanpfropfungsreaktion am Ende der Zone C zum größten Teil abgeschlossen ist. Geeignete Peroxide sind zum Beispiel Dibenzoylperoxid, Di-(2,4-Dichlorbenzoyl)-peroxid, t-Butylperoxy-(2-ethylhexyl)-carbonat, t-Butyl-perbenzoat oder andere Peroxide, deren die Radikalbildung charakterisierende Zerfallshalbwertszeit bei 150° C deutlich kleiner als eine Minute ist, und die im Organosilan bei Raumtemperatur löslich sind oder als Flüssigkeiten mit Organosilan mischbar sind, so daß eine gute Absorptionaufnahme der Reaktionschemikalien durch das Polyethylengranulat oder Polyethylenpulver möglich ist.

Durch diese Verfahrensweise kann erstmalig im Gemisch mit Polypropylen die durch Peroxidradikale initiierte Silanpfropfungsreaktion erfolgen, ohne daß die schädliche Nebenreaktion der Kettenspaltung von Polypropylenmolekülen auftritt. Das als Feststoffpartikeln im Pfpfropfungsschritt vorliegende Polypropylenpulver bleibt von den ablaufenden Reaktionen weitgehend unberührt.

In der Zone D gemäß Fig. 2 wird die Temperatur im Extruder angehoben, so daß die Polypropylenkomponente ebenfalls aufgeschmolzen und mit dem silangefropften Polyethylen intensiv vermischt werden kann. Danach schließt sich in gewohnter Weise die durch die Injektion des wasserhaltigen Vernetzungsgemisches initiierte dynamische Vernetzungsreaktion an. In den Zonen F und G erfolgt die Entgasung der Polymerschmelze und der Druckaufbau zur Überwindung des Werkzeugwiderstandes, wie zuvor beschrieben.

#### Beispielhafte Formmassen

Tabelle 1 listet die Zusammensetzung und die Eigenschaften unvernetzter Referenzmaterialien auf. Die Werkstoffe Nr. 1 und Nr. 2 repräsentieren erfindungsgemäße, dynamisch vernetzte Formmassen, die einen Polyethylenanteil von etwa 60 Gew.-% aufweisen. Die genaue Zusammensetzung ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Mengenanteile an Wasser und höhersiedenden Alkoholen gehen nicht in die Materialzusammensetzung mit ein, da diese Stoffe wieder über die Schmelzeentgasung dem Polymer entzogen werden. Geeignete Dosiermen-

gen der Vernetzeremulsion (Wasser, Alkohole, Katalysator, Emulgator) liegen im Bereich von 5 bis 50 g/kg TPE.

Die Ergebnisse der Zugprüfung zeigen, daß durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise der dynamischen Silanvernetzung der Polyethylenkomponente ein enormer Festigkeitsanstieg im Vergleich zur entsprechenden Referenzprobe eintritt. Beim Vergleich der Werkstoffmaterialien Nrn. 1 und 3 beträgt bei gleicher Grundpolymerzusammensetzung der Festigkeitsanstieg durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise 5,8 N/mm<sup>2</sup> oder, bezogen auf das Referenzmaterial, eine etwa 61%ige Steigerung.

Erwartungsgemäß sinken die Werte der Reißdehnung beim vernetzten Material ab. Beim Vergleich der komplexen Viskositätsdaten weist der Polymerwerkstoff Nr. 1 eine um den Faktor 3 höheren komplexen Viskositätswert als der Referenzwerkstoff Nr. 3 auf. Dennoch läßt sich der Polymerwerkstoff Nr. 1 im Extrusionsversuch zu Strängen mit sehr glatter Oberfläche ausformen. Bemerkenswert ist die verschwindend geringe Strangaufweitung, die dieses Material beim Extrusionsprozeß zeigt. Die geringe Strangaufweitung ist von Vorteil, insbesondere wenn Profile komplexer Geometrie und/oder hoher Maßhaltigkeit hergestellt werden sollen.

Von hohem praktischen Nutzen, z. B. bei der Verwendung als Kabelummantelungsmaterialien, ist die überlegene Wärmeformbeständigkeit des dynamisch vernetzten Polymerwerkstoffs Nr. 1 im Vergleich zur unvernetzten Referenzprobe Nr. 3. Die unvernetzte Referenzprobe Nr. 3 weist bei einer Temperatur von 60°C und einem Dehnwert von 250% lediglich noch einen Spannungswert von 1,2 N/mm<sup>2</sup> auf. Bei Temperaturen von 100 und 130°C schmolz der Prüfkörper. Der dynamisch vernetzte Polymerwerkstoff Nr. 1 erzielt selbst bei einer Temperatur von 130°C noch einen bemerkenswerten hohen Spannungswert von 2,5 N/mm<sup>2</sup> bei 250% Dehnung und erschließt damit Anwendungsbereiche, die physikalisch gemischten Polyethylen/Polypropylenblends ähnlicher Zusammensetzung und Weich-PVC-Werkstoffen bisher vorenthalten blieben.

Die Härte der dynamisch vernetzten Werkstoffmaterialien Nr. 1 und Nr. 2 liegt erwartungsgemäß höher als bei den unvernetzten Referenzmaterialien Nrn. 3 und 4. Durch die Vernetzung der Polyethylenphase wird ein ungehemmtes Quellen der Polymermischung vermieden. Die Gewichtsquellung beträgt beim Material Nr. 1 lediglich 225%, während das Referenzmaterial Nr. 3 fast vollständig im Prüflöl aufgelöst wird. Durch die Verwendung höherkristalliner Polypropylentypen und höherer Mengenanteile der Pflöpfungsreagenzien kann der Quellwert bei Bedarf noch erheblich weiter reduziert werden.

Bei einer Abwägung der Verfahrensführungen gemäß Fig. 1 und Fig. 2 ist als Vorteil der Verfahrensweise der Fig. 2 herauszustellen, daß sich durch eine einstufige Verfahrensweise eine deutliche Reduktion der Produktionskosten durch die Einsparung eines zweiten Extruders ergibt bzw. sich die Extruderlänge verkürzen läßt. Durch den in Fig. 2 dargestellten Mischprozeß, in dem das Polyethylengranulat in einem Mischer mit den Pflöpfungschemikalien für die Silanpflöpfungsreaktion gequollen wird, ergibt sich zudem eine homogenere Pflöpfungsreaktion, in der weniger Peroxidvernetzungsstellen als nach der Verfahrensweise gemäß Fig. 1 mit Flüssigdosierung der Pflöpfungsreagenzien entstehen.

Tabelle 1

Versuchswerkstoffe	1	2	3	4
PP-Komponente	stat. Copolymer Vestolen P8400 Hüls AG, 40 Teile	Blockco- polymer PPH 1022 Hoechst AG, 40 Teile	stat. Copolymer Vestolen P8400 Hüls AG, 40 Teile	Blockco- polymer PPH 1022 Hoechst AG, 40 Teile
PE-Komponente	Ultra Low Density Polyethylen (ULDPE) 60 Teile	Ultra Low Density Polyethylen (ULDPE) 60 Teile	Ultra Low Density Polyethylen (ULDPE) 60 Teile	Ultra Low Density Polyethylen (ULDPE) 60 Teile
Organosilan	VTMOS, 1,4 Teile	VTMOS, 1,4 Teile	---	---
Peroxid	DHBP 0,07 Teile	DHBP 0,07 Teile	---	---
Vernetzungs- katalysator	DBTL 0,005 Teile	DBTL 0,005 Teile	---	---
Zugfestigkeit $\sigma_{\max}$ (N/mm <sup>2</sup> )	15,3	13,8	9,5	9,9
Reißdehnung $\epsilon_{\max}$	389%	246%	523%	399%
komplexe Viskosität $\omega=100\text{s}^{-1}$ , 200°C	1500 Pas		500 Pas	
Spannungswert $\sigma(\epsilon=250\%, T=60^\circ\text{C})$	5,9 N/mm <sup>2</sup>		1,2 N/mm <sup>2</sup>	
$\sigma(\epsilon=250\%, T=100^\circ\text{C})$	3,8 N/mm <sup>2</sup>		nicht meßbar	
$\sigma(\epsilon=250\%, T=130^\circ\text{C})$	2,5 N/mm <sup>2</sup>		nicht meßbar	
Shore-Härte D	40	41	34	34
Ölquellung, ASTM3- Öl, 7d, 70°C	225%	350%	nicht meßbar	nicht meßbar
Druckverform- ungsrest, 70°C, 1d	70%		99%	

## Patentansprüche

1. Polymerwerkstoff mit einer über Silangruppen vernetzten Polyethylenkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerwerkstoff ein thermoplastischer, zweiphasiger Polymerwerkstoff mit einer kontinuierlichen, fließfähigen Polypropylenmatrixkomponente (A) ist, in welcher die vernetzte Polyethylenkom-



ponente (B) mikrodispers verteilt ist, daß die Polyethylenkomponente (B) ein VLDPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  im Bereich von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> und/oder ein ULDPE-Polymer mit einer Dichte  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> umfaßt und daß der Anteil der Polypropylenmatrixkomponente (A) weniger als 65 Gew.-% und der Anteil der Polyethylenkomponente (B) mindestens 35 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf den Gesamtpolymergehalt des Polymerwerkstoffs.

2. Polymerwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinkomponente (B) eine Molmassenverteilung  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise um 2,0, aufweist.

3. Polymerwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinkomponente (B) einen Gelgehalt von 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 90 Gew.-%, aufweist.

4. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinkomponente (B) eine mittlere Partikelgröße von 0,2 bis 2 µm aufweist.

5. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) mit einem Anteil von mehr als 20 Gew.-% und die Komponente (B) mit einem Anteil bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil des Werkstoffs enthalten ist.

6. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrixkomponente (A) ausgewählt ist aus Polypropylen-Homopolymerisat, Polypropylen-Blockcopolymerisat oder Polypropylen-Randomcopolymerisat oder beliebigen Mischungen hiervon.

7. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff weitere Additive, insbesondere Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Metallionendesaktivatoren, Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls Weichmacher enthält.

8. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinkomponente (B) durch die Zugabe von Radikalspendern, insbesondere organischen Peroxiden, und durch Zugabe von Organosilanen, insbesondere Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan, silangepfropft wurde.

9. Polymerwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die silangepfropfte Polyolefinkomponente (B) im Zuge des Mischprozesses mit der Polypropylenkomponente (A) in einem zur Zerteilung der vernetzenden Polyolefinstruktur der Komponente (B) geeigneten Mischaggregat durch die Zugabe eines Agens zur Vernetzung der Silangruppen in dem Mischaggregat dynamisch vernetzt wurde.

10. Polymerwerkstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Agens zur Vernetzung der silangepfropften Polyethylen-Moleküle für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der Organosilangruppen notwendiges Wasser, gegebenenfalls Additive in Form höhersiedender Alkohole, insbesondere Glyzerin, Ethandiol oder dergleichen, sowie gegebenenfalls für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion geeignete Katalysatoren, insbesondere Organozinnverbindungen, wie z. B. DBTL, oder Säuren und Basen sowie gegebenenfalls Tenside als Emulgierhilfsmittel enthält.

11. Verfahren zur Herstellung eines Polymerwerkstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß einer festen Polypropylenkomponente (A) eine Polyethylenkomponente (B) in festem Zustand und bereits gemischt mit einem Silanpfropfungsreagens zudosiert wird, daß das so erhaltene Gemisch auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der Polyethylenkomponente (B), jedoch unterhalb der Schmelztemperatur der Polypropylenkomponente (A) erwärmt wird, wobei die Polyethylenkomponente (B) einer selektiven Pfropfungsreaktion in der Schmelze unterworfen wird, und daß anschließend unter Zudosierung eines Vernetzungsagens die gepfropften Silangruppen unter fortgesetztem zerkleinerndem Mischen der Polyethylenkomponente (B) miteinander vernetzt werden, wobei die Temperatur der Mischung zuvor auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur der Polypropylenkomponente (A) erhöht wird, wobei die Vernetzungsreaktion mindestens bis zur Ausbildung einer morphologisch stabilen mikrodispersen Verteilung der Polyethylenkomponente (B) in der Polypropylen-Matrixkomponente (A) fortgesetzt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



FIG.1

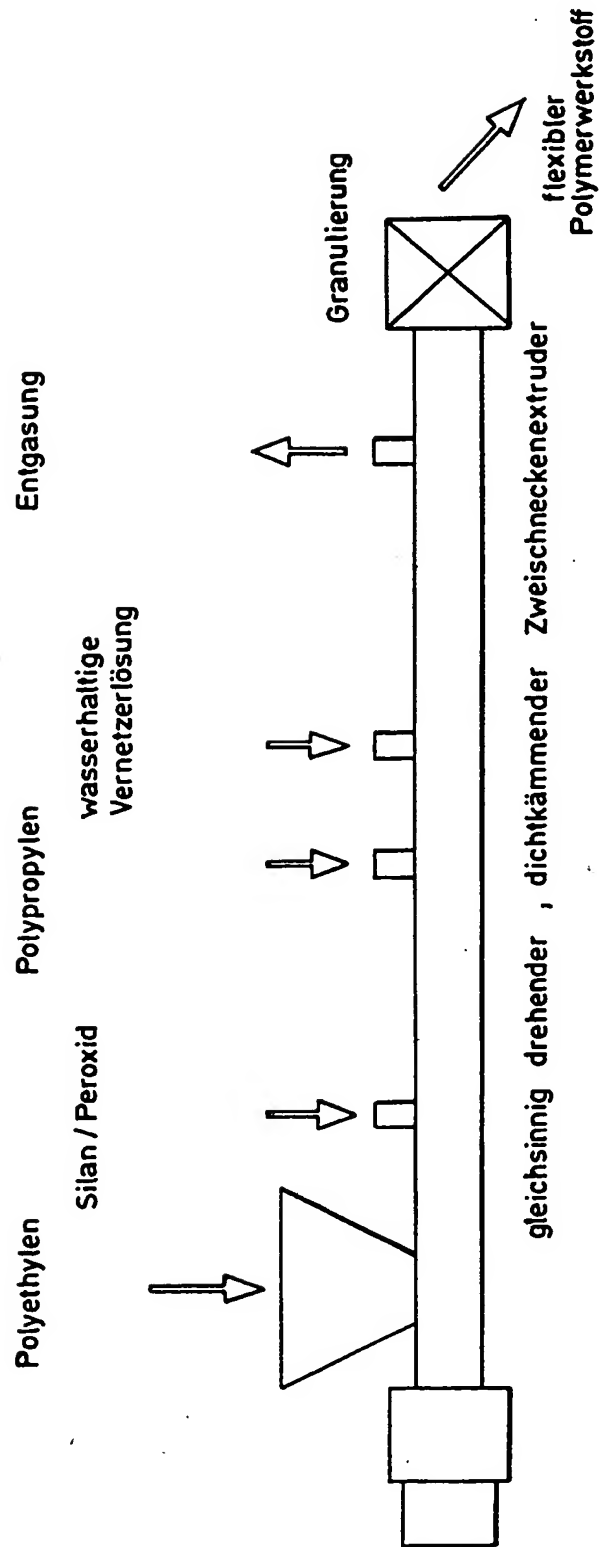
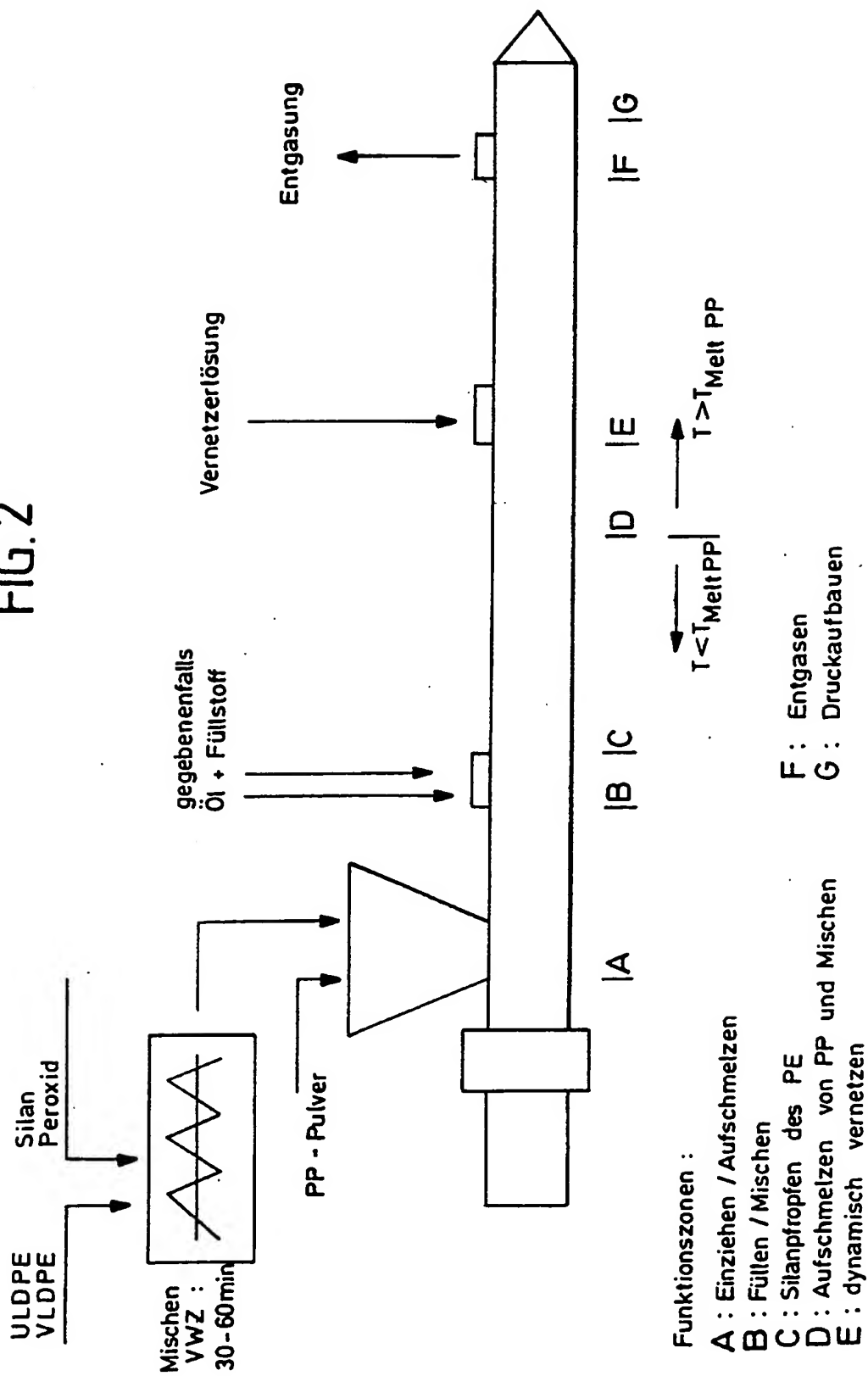


FIG. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**